

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 03 August 2000 (03.08.00)	
International application No.: PCT/JP00/00375	Applicant's or agent's file reference: WAZ9917
International filing date: 26 January 2000 (26.01.00)	Priority date: 26 January 1999 (26.01.99)
Applicant: OHKAWA, Toshio et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

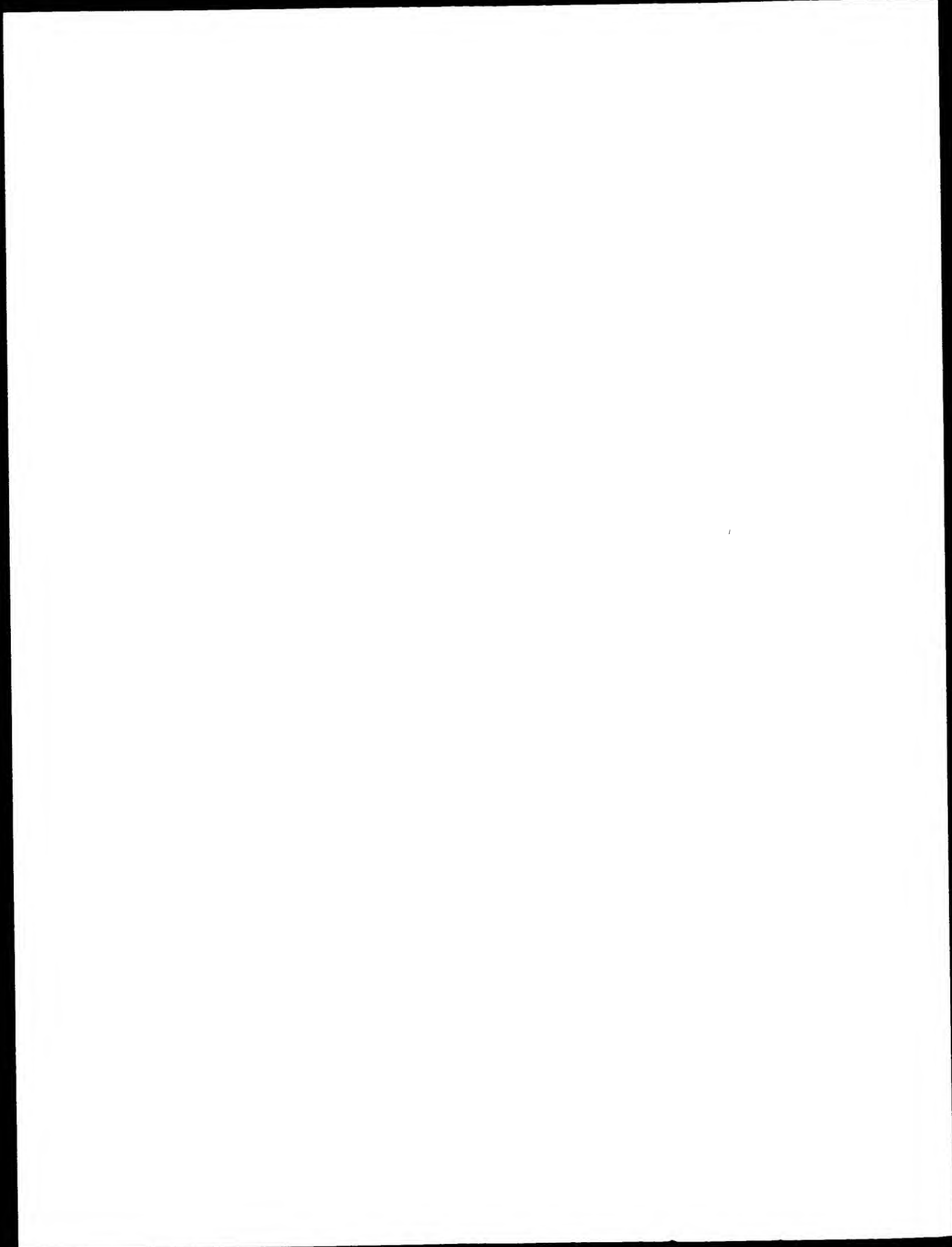
☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
16 February 2000 (16.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



PCT

E P

U

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 WAZ9917	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00375	国際出願日 (日.月.年) 26.01.00	優先日 (日.月.年) 26.01.99
出願人(氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第        図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L71/03, C08K5/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L71/03, C08K5/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI アブストラクト中の "epihalohydrin", "nitrile", "acrylonitrile", "vulcanise"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-309975, A (日本ゼオン株式会社) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97) 特許請求の範囲、段落0026、段落0031 ファミリーなし	1-11
A	GB, 1400800, A (Polymer Corporation Ltd.) 23. 7月. 1975 (23. 07. 75) 特許請求の範囲、第2頁右欄第24行-第60行 & JP, 49-080164, A、特許請求の範囲、第3頁左上 欄第13行-右上欄第15行	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& DE, 2 2 6 1 4 8 5, A 1 & FR, 2 1 6 4 6 9 2, A 1 & CA, 9 5 6 3 9 4, A  JP, 4 9 - 0 1 3 2 5 1, A (昭和電工株式会社) 5. 2月. 1 9 7 4 (0 5. 0 2. 7 4) 特許請求の範囲、第4頁左下欄下から第3行-右下欄第2行、第5 頁左上欄第2行-右上欄第3行 ファミリーなし	1 - 1 1
	JP, 5 0 - 0 0 4 0 3 2, B 1 (日本ゼオン株式会社) 1 3. 2月. 1 9 7 5 (1 3. 0 2. 7 5) 特許請求の範囲、第2頁左欄第29行-右欄下から第5行 ファミリーなし	1 - 1 1





# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3T  
Translation

Applicant's or agent's file reference WAZ9917	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00375	International filing date (day month year) 26 January 2000 (26.01.00)	Priority date (day month year) 26 January 1999 (26.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 9/00, 71/03, C08K 5/36		
Applicant NIPPON ZEON CO., LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.  
  
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16 February 2000 (16.02.00)	Date of completion of this report 20 June 2000 (20.06.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00375

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application \*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17)

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00375

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The inventions described in claims 1 to 17 are not described in any of the documents cited in the ISR, nor could a party skilled in the art easily deduce them from the descriptions therein.



(51) 国際特許分類7 C08L 9/00, 71/03, C08K 5/36	A1	(11) 国際公開番号 WO00/44827  (43) 国際公開日 2000年8月3日(03.08.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00375</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月26日(26.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/17582 1999年1月26日(26.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) 西村浩一(NISHIMURA, Koichi)(JP/JP) 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大川敏男(OHKAWA, Toshio)(JP/JP) 福田秀夫(FUKUDA, Hideo)(JP/JP) 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 和田靖郎(WADA, Yasuro) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION</b></p> <p>(54)発明の名称 架橋性ゴム組成物</p> <p>(57) Abstract A rubber composition comprising a nitrile rubber and an epihalohydrin rubber is crosslinked with two or more crosslinking agents selected among a sulfur-based crosslinking agent, a mercaptotriazine crosslinking agent, and a 2,3-dimercaptoquinoxaline crosslinking agent to obtain a crosslinked object.</p>		

(57)要約

ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムを含有するゴム組成物を、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤より選ばれた二種以上の架橋剤を用いて架橋して、架橋物を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		



## 明 細 書

## 架橋性ゴム組成物

## 技 術 分 野

本発明は、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムをゴム成分とし、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤のなかから選ばれる二種以上を架橋剤として使用する耐オゾン性に優れた架橋物を与える架橋性ゴム組成物に関する。

## 技 術 背 景

従来から、耐油性と耐オゾン性が求められる架橋ゴム製品の材料として、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（NBR）と塩化ビニル樹脂（PVC）とのブレンド物（通常、ポリブレンドと称される）が用いられている。しかし、PVCを焼却処分する場合、焼却温度を十分に制御しなければ、内分泌攪乱性物質であるダイオキシンが生成する。そのため、PVCの焼却処理が敬遠されるようになり、PVCの使用は差し控えられている。

ポリブレンドに代わる耐油性および耐オゾン性に優れた材料として、NBRとエピクロルヒドリン系ゴムとのブレンド物が知られている。ところが、この二種のゴムは、架橋の機構が異なるため、同一の架橋剤で架橋させることはできない。そこで、それぞれのゴムに有効な架橋剤を併用することにより、共架橋させる試みがなされている。

例えば、ジエン系エラストマーとエピハロヒドリン重合体類との混合物に、ジエン系ゴムの架橋剤である硫黄供与性化合物として有機ポリサルファイド類並びにエピハロヒドリン重合体類の架橋剤である2-メルカプトイミダズリン類またはチオウレア類およびマグネシウム、カルシウム、亜鉛または鉛の酸化物を配合し、共架橋する方法が提案されている（特公昭50-4032号公報など）。

しかし、マグネシウム、カルシウムまたは亜鉛の酸化物を用いた場合は、共架橋物の耐熱老化性、常態物性（特に引張強さ）に劣り、また、架橋時に架橋速度が遅

く、生産性が悪いという問題があり、一方、酸化鉛は、毒性があるために使用が制限されており、上記方法での共架橋はほとんど行われていない。

また、NBRとエピクロヒドリン系ゴムとの混合物を、架橋剤として硫黄を、そして架橋促進剤としてテトラメチルチウラムモノスルフィドやベンゾチアゾリルジスルフィドなどを用いて共架橋することも試みられているが、耐オゾン性が不十分であった。

### 発 明 の 開 示

本発明の目的は、ポリブレンドに代わる耐油性および耐オゾン性に優れた架橋物の製造が可能な架橋性ゴム組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を鋭意研究した結果、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の三種の内の少なくとも二種を併用してニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムとからなるゴム成分を架橋することにより、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムとが共架橋可能となり、耐油性および耐オゾン性に優れた共架橋物が得られることを見出した。

かくして、本発明によれば、ゴム成分として、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムを含有し、架橋剤として、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤より選ばれた二種以上が含有された架橋性ゴム組成物ならびに該架橋性ゴム組成物を架橋した架橋物が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

#### [架橋性ゴム組成物]

本発明の架橋性ゴム組成物は、ゴム成分として、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムを含有し、架橋剤として、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤より選ばれた二種以上が含有するものである。

#### (ゴム成分)

本発明で用いるゴム成分は、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムを含有する。

#### ニトリルゴム

本発明で用いるゴム成分に含有されるニトリルゴムは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物と 2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエンなどの共役ジエン系単量体の少なくとも一種とを共重合させて得られるものであり、必要によりアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアクリル酸アミドまたはメタクリル酸アミドおよびそれらの誘導体などのニトリル基含有不飽和化合物および共役ジエン系単量体と共重合可能な単量体の少なくとも一種をさらに共重合させることもできる。該共重合可能な単量体の共重合体中の含有量は、好ましくは 0.1～15 重量%である。好ましいニトリルゴムはアクリロニトリルとブタジエンの共重合ゴム（NBR）である。

ニトリルゴム中の不飽和ニトリル化合物の含有量（通常、結合不飽和ニトリル量と称される）は、特に制限されないが、好ましくは、10～55 重量%であり、架橋製品に要求される耐油性や耐寒性などの性能を満足するように適宜最適量が決定される。

また、ムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>, 100℃）は好ましくは 25～140、より好ましくは 45～90 の範囲である。

#### エピハロヒドリン系ゴム

本発明で用いるゴム成分に含有されるエピハロヒドリン系ゴムは、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリンなどのエピハロヒドリンの単一重合体、エピハロヒドリン同士の共重合体、エピハロヒドリンおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体である。共重合可能な単量体としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシ

ド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシド；アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ブタジエンモノオキシド、ビニルヘキセンモノオキシドなどの不飽和エポキシ化合物などが挙げられ、これらは二種以上を組み合わせて使用してもよい。エピハロヒドリンおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体の好ましい例としては、エピハロヒドリン（１００～５０モル％）とエチレンオキシド（０～５０モル％）との共重合体、エピハロヒドリン（１０～６０モル％）とエチレンオキシド（０～５０モル％）とプロピレンオキシド（０～３０モル％）の三元共重合体、エピハロヒドリン（９０～７０モル％）とアリルグリシジリエーテル（１０～３０モル％）との共重合体、エピクロロヒドリン（４０～８０モル％）とエチレンオキシド（５０～２０モル％）とアリルグリシジリエーテル（２～２０モル％）との三元共重合体などが挙げられる。

エピハロヒドリン系ゴムのムーニー粘度（ $ML_{1+4}$ , １００℃）は、好ましくは、３０～１４０、より好ましくは５０～８０である。

#### その他のゴム

本発明に用いるゴム成分は、本発明の架橋性ゴム組成物および架橋物の特性を損なわない限り、上記以外のゴム、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴムなどを必要に応じて含有してもよい。

#### ゴムの量比

本発明の架橋物に要求される耐油性、耐オゾン性などの性能に応じて、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムとの最適な配合割合が決められ、好ましくはニトリルゴム２０～８０重量％、より好ましくは５０～７０重量％、エピハロヒドリン系ゴム８０～２０重量％、より好ましくは５０～３０重量％である。その他のゴムの配合量は、本発明の架橋性ゴム組成物および架橋物の特性を損なわない範囲であり、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは３０重量％以下、特に好ましくは１０重量％以下である。

#### （架橋剤）

本発明においては、架橋剤として、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および２，３－ジメルカプトキノキサリン系架橋剤のうちから二種以上を組み合

わせて使用する。架橋剤を複数併用することにより、本発明のゴム成分が共架橋可能となり、架橋剤をそれぞれを単独で使用する場合に比べて、優れた耐オゾン性を有する架橋物が得られる。

#### 硫黄系架橋剤

本発明に用いられる硫黄系架橋剤は、ニトリルゴムを架橋する機能を有する。硫黄系架橋剤は、硫黄または硫黄供与性化合物である。硫黄供与性化合物としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物、モルフォリンジスルフィドなどが挙げられる。

また、硫黄系架橋剤とともに架橋促進剤が用いられることが好ましい。ジエン系ゴムの架橋において硫黄系架橋剤とともに使用されている架橋促進剤はいずれも、本発明においても架橋促進剤として使用可能である。好ましい架橋促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系促進剤；ベンゾチアゾリルジスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのチアゾール系促進剤などが挙げられる。これらの架橋促進剤は二種以上を組み合わせて使用してもよい。

さらに、架橋促進剤とともに架橋促進助剤を使用してもよい。架橋促進助剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸などの脂肪酸およびその金属塩や酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの金属酸化物や金属水酸化物が挙げられる。これらのなかでは、架橋時にエビハロヒドリン系ゴムの受酸剤としても作用する酸化マグネシウムとステアリン酸の併用が好ましい。

硫黄系架橋剤の使用量は、硫黄量換算で、好ましくは0.1～3 phr、より好ましくは0.2～3 phr、特に好ましくは0.3～1.5 phrである。なお、「phr」は、ゴム成分100重量部に対する配合剤の使用量を重量部で表した数値である。

架橋促進剤と架橋促進助剤の使用量は、その種類によって、架橋性ゴム組成物の貯蔵安定性、架橋速度、架橋物に要求される種々の性能を満足させるように適宜選

定される。架橋促進剤の使用量は、好ましくは0.5～5 phrである。また、架橋促進剤の使用量は、例えば、ステアリン酸の場合は、好ましくは0.1～3 phr、酸化マグネシウムの場合は、受酸剤としても機能させるために、好ましくは0.5～10 phrである。

#### メルカプトトリアジン系架橋剤

本発明において用いるメルカプトトリアジン系架橋剤は、エピハロヒドリン系ゴムを架橋する機能を有するジメルカプトトリアジン化合物またはトリメルカプトトリアジン化合物である。具体的には、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-メチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジンなどが挙げられるが、入手の容易である2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジンが好ましい。

メルカプトトリアジン系架橋剤の使用量は、ゴム成分に対して、好ましくは0.1～10 phrであり、より好ましくは0.2～8 phr、特に好ましくは0.5～3 phrである。

メルカプトトリアジン系架橋剤と共に受酸剤を併用することが好ましい。受酸剤は、架橋速度の調整、架橋物の熱安定性の見地から、周期律表第Ⅱ族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩；周期律表第ⅣA族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩；ハイドロタルサイト類；などが挙げられる。

具体的な例としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、酸化スズ、リサージ、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸スズ、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸スズ、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛などが挙げられる。これらのなかでは架橋特性および架橋物性の点から酸化マグネシウムが好ましい。

ハイドロタルサイト類は、一般式 $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3 \cdot wH_2O$ （式中、 $x$ は1～10の数、 $y$ は1～5の数、 $w$ は正数を表す。）で示される化合物であり、

具体的には、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ 、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。

これらの受酸剤の配合量は、好ましくは1～10 phrである。

また、メルカプトトリアジン系架橋剤とともに架橋促進剤として、解離恒数  $\text{PK}_a$  [小竹無二雄監修、大有機化学 別巻2 (有機化学定数便覧)、第585～613頁 (朝倉書店)] が7以上の有機塩基を用いることができる。好ましいものとしては、一価のアミンであるラウリルアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、ピペリジン、ピロリジンなどの強塩基または1, 8-ジアザービシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (以下、DBUと略称する) のような超強塩基が挙げられる。これら以外の一～三級の脂肪族アミン類、ジベンジルアミン、ベンジルアミン、N-メチルモルフォリンなども用いることができる。ジフェニルグアニジンのような揮発性の低いもの、あるいは  $\text{PK}_a$  が10以上の強塩基が好ましい。また、 $\text{PK}_a$  が7以上の有機塩基を発生し得るこれらの有機塩基の炭酸塩のような塩基性塩、フェノール塩、塩酸塩、硫酸塩またはシュウ酸塩、ジチオカルバミン酸のナトリウム塩、亜鉛塩、銅塩、鉛塩またはピペリジン塩などの化合物も使用できる。

また、N-シクロヘキシルチオフクリミドなどの架橋遅延剤を使用することもできる。

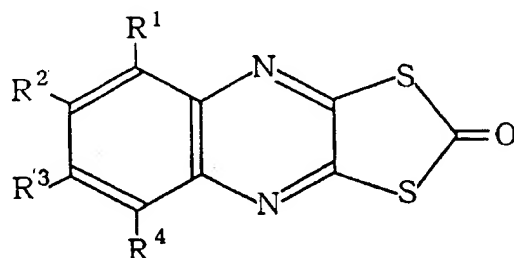
架橋促進剤あるいは架橋遅延剤の配合量は、これらの化合物の種類によって適宜選定されるが、好ましくは0.1～10 phr、より好ましくは0.3～5 phrである。

上記の有機塩基とともに架橋助剤として酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの周期律表第IIA族、またはIIB族金属の酸化物を用いることもできる。これらの中でも、受酸剤としての作用、架橋特性および架橋物性の点からも酸化マグネシウムが好ましい。

## 2. 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤

本発明において使用する2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤は下記の一

般式で示される化合物である。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ水素原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す。)

具体例としては、キノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-イソプロピルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、5, 8-ジメチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネートなどが挙げられる。

これらの2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の配合量は、好ましくは0.1～10 phr、より好ましくは0.5～3 phrである。

なお、上記の2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤を使用する場合、架橋促進剤、架橋促進助剤などとしては、メルカプトトリアジン系架橋剤を使用する場合と同様のものが併用でき、使用量も同様である。

#### 架橋剤の量比

これらの架橋剤の使用比率は、架橋剤の組み合わせに応じて適宜選定すればよい。例えば、(1)硫黄系架橋剤とメルカプトトリアジン系架橋剤の組み合わせの場合は、メルカプトトリアジン系架橋剤1重量部に対し、硫黄系架橋剤を硫黄量換算で好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～3重量部用いればよく、(2)硫黄系架橋剤と2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の組み合わせの場合は、2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重量部に対し、硫黄系架橋剤を硫黄量換算で好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～3重量部用いればよく、(3)メルカプトトリアジン系架橋剤と2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の組み合わせの場合は、2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重



量部に対し、メルカプトトリアジン系架橋剤を好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部用いればよく、(4)三種の架橋剤の組み合わせの場合は、2,3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重量部に対し、メルカプトトリアジン系架橋剤を、好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部、硫黄系架橋剤を硫黄量換算で好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～3重量部、また、2,3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重量部に対し、硫黄系架橋剤を硫黄量換算で好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～3重量部用いればよい。

(上記の成分以外の配合剤)

本発明の架橋性ゴム組成物は、本発明の効果、目的を損なわない限り、必要に応じて、ゴム成分、架橋剤、架橋促進剤など、上記の成分以外の配合剤を含有してもよい。上記の成分以外の配合剤としては、例えば、各種カーボンブラック、シリカ、クレーなどの補強剤；炭酸カルシウムなどの充填剤；可塑剤；加工助剤；老化防止剤などが挙げられる。これらはNBRやエピクロロヒドリン系ゴムで従来から使用されているものが使用でき、特に制限されない。

(混合)

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記のゴム成分と架橋剤などを、必要によりそれ以外の配合剤とともにロール、バンバリー、インターナルミキサーなどの混合機を用いて混合、混練することにより製造される。

本発明の架橋性ゴム組成物においては、各成分の混合方法や順序は特に限定されない。例えば、(1)ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムをブレンドし、これに架橋剤などの各種配合剤を添加して、混合、混練する方法、(2)ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムのそれぞれに各種配合剤を適宜添加し、それぞれ混合、混練し、得られるゴム配合物を混合する方法などが挙げられる。

好ましくは、ゴム成分に高温環境下でも比較的反応しにくく熱分解しにくい成分(例えば、補強剤、充填剤など)を混合した後、高温環境下では、反応または熱分解しやすい成分(例えば、架橋剤など)をなるべく低温で短時間に混合する。

[架橋物]

本発明の架橋性ゴム組成物を材料に用いることにより、静的および動的耐オゾン

性ならびに耐油性に優れた架橋ゴムからなるゴム製品を得ることができる。

#### 成形方法および架橋方法

本発明の架橋物を得るための、本発明の架橋性ゴム組成物の成形方法および架橋方法は、特に限定されない。成形方法、架橋方法、架橋物の形状などの必要に応じて、成形と架橋を同時に行うか、成形後に架橋すればよい。

また、本発明の架橋性ゴム組成物の架橋時の温度の下限は、好ましくは130℃、より好ましくは140℃であり、上限は、好ましくは200℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合がある。温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し、成形不良を起こす場合がある。

また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

#### (用途)

本発明の架橋性ゴム組成物は、特に、燃料系ホース、潤滑油系ホース、エアー系ホースなどのホースおよび事務機ロール、印刷ロールや製紙ロールなどのゴムロールなどの材料として適している。

#### (ホース)

ホース用途においては、本発明の架橋性ゴム組成物は、単層のホース材料として、または多層からなるホースの内層、外層の形成材料として用いられる。

ホースは、一般的には押出機でチューブ状に成形するが、短いものなどでは射出成形やプレス成形のように金型を用いて成形してもよい。単層のホースでは、架橋性ゴム組成物製の単層を形成し、必要により該層の表面に織布や糸の編組層などの補強層を設けて成形する。また、多層のホースにおいては、例えば、架橋性ゴム組成物製の単層を形成し、必要により補強層を内層上に形成して、補強層上にさらに押出機を用いて架橋性ゴム組成物製の層を積層し、必要により補強層を形成する操作を繰り返して未架橋のホースを成形する。

成形したホースを加硫缶に入れて蒸気で加熱する方法や未架橋ホースを所定の長さに切断し、所定形状のマンドレルを内挿して加硫缶に入れて蒸気で加熱する方法

などで架橋し、架橋物としてのホースが製造される。

(ロール)

ロール用途においては、本発明の架橋性ゴム組成物は、ロールのゴム層の形成材料として用いられる。

ロールの寸法が小さい場合は、金属製芯材を装填した金型内に注入してプレス架橋する方法や押出機でチューブ状に成形した後芯材を内挿した後金型に入れてプレス架橋する方法でロールが製造される。寸法の大きなものは、金属製芯材にシート状の本発明の架橋性ゴム組成物を所定の厚さに巻き付け、比較的柔らかいシートを用いた場合はそのまま、比較的硬いシートを用いた場合はナイロンラッパーなどで巻締めして架橋缶で蒸気で加熱する方法で架橋し、ロールが製造される。

さらに必要に応じて、表面研磨、表面処理などを施して要求に応じた外観、形状、精度に仕上げられて製品としてのロールが得られる。

#### 実施例

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1～8、比較例 1～5

NBRとして、NBR (1) (結合アクリロニトリル量 33.5 重量%、結合ブタジエン量 66.5 重量%、ムーニー粘度ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) 78、商品名 Nipol 1042、日本ゼオン社製) または NBR (2) (結合アクリロニトリル量 41.0 重量%、結合ブタジエン量 59.0 重量%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) 83、商品名 Nipol 1041、日本ゼオン社製) を、エピクロルヒドリン系ゴムとして、エピクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテル共重合体 (結合エピクロルヒドリン量 94 重量%、結合アリルグリシジルエーテル量 6 重量%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) 60、商品名 Gechron 1100、日本ゼオン社製) を、ポリブレンドとして NBR 70 重量部と PVC 30 重量部の混合物 (NBR の結合アクリロニトリル量 33.5 重量%、商品名 Nipol 1203 JN、日本ゼオン社製) を用い、表 1～2 に記載の配合処方により架橋剤、架橋促進剤、架橋促進助剤以外の配合剤とゴム成分とを 0.8 リットル・バンパリーを用いて設定温度 100℃ で混合し、ついで得られた混合物に架橋剤、架橋促進剤、架橋促進助剤をロールを用いて設定温度 50℃ にて混合し、架橋性ゴム組成物

を調製した。

なお、用いたF E Fカーボンブラックは、平均粒子径 $51\mu\text{m}$ 、比表面積 $58\text{m}^2/\text{g}$ 、pH値7.7のもの（商品名旭#60、旭カーボン社製）、S R Fカーボンブラックは、平均粒子径 $58\sim 94\mu\text{m}$ 、比表面積 $25\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 、pH値7.5~9.0のもの（商品名シーストS（Sea s t S））、東海カーボン製）、クレーは、比重2.62、325メッシュ通過99.8%のハードクレー（商品名D i x i e C l a y、R. T. V a n d e r b i l t社製）である。炭酸カルシウムは、脂肪酸処理を行った平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積 $30\sim 32\text{m}^2/\text{g}$ 、比重2.55~2.57、pH8.7~9、CaO含量54.1重量%のもの（商品名白艶華CC、白石工業製）、酸化マグネシウムは、MgO含量97.5%以上、見掛け比重 $0.25\sim 0.35\text{g}/\text{ml}$ 、比表面積(BET) $60\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であるもの（商品名キョーワマグ100、協和化学工業社製）、酸化亜鉛は、フランス法による1号亜鉛華（商品名亜鉛華1号、堺化学工業社製）が挙げられる。硫黄（325メッシュ通過、商品名金華印微分硫黄、鶴見化学工業製）、2-エチルヘキシルフタレート（大八化学社製）、テトラメチルチウラムジスルフィド（商品名ノクセラーTT、大内新興化学工業社製）、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（商品名ノクセラーCZ、大内新興化学工業社製）、2,4,6-トリメルカプト-*s*-トリアジン（商品名Z I S N E T - F、三共化成社製）、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーバメート（商品名D A I S O N E T X L - 21、ダイソー社製）、DBU塩（フェノールノボラック樹脂のDBU塩、DBU含量30重量%、商品名U-C A T S A 841、サンアボット社製）は、市販品を用いた。

得られた各架橋性ゴム組成物を $160^\circ\text{C}$ にて比較例5以外は30分間、比較例5は15分間、プレス架橋し、厚さが2mmの架橋ゴムシートを得た。この架橋ゴムシートを用い、J I S K 6 3 0 1に従って、引張試験（強度特性測定）、静的および動的オゾン試験を行った。

静的オゾン試験は、20%伸長させた試験片をオゾン濃度 $50\text{pphm}$ 、温度 $40^\circ\text{C}$ の雰囲気曝し、試験時間と亀裂発生状態を観察した。動的オゾン試験は、試験片を0~30%の繰り返し伸張をしながら、静的オゾン試験と同じ雰囲気曝し、

試験時間と亀裂発生状態を観察して動的耐オゾン性および静的耐オゾン性を評価した。結果の「NC」は亀裂発生なしの状態を、「A2」、「B3」などは上記JIS K6301に規定された亀裂の状態を示している。なお、表2中において「切断」とあるのは、亀裂が発生した結果、試験片が切断したことを示し、「—」とあるのは、それ以前の観測時にすでに切断されていたため、観察しなかったことを示す。また、「測定不能」とあるのは、永久伸びが大きすぎるために、上記の条件では比較評価できないものである。

引張試験における「TB」は引張強さを、「EB」は破断時の伸びを、「M<sub>100</sub>」は100%伸長時の応力を、「HS」はJIS A法による硬さを表している。

また、永久伸びをJIS K6301に従って測定した。永久伸びが大きすぎる架橋ゴムは、実用に耐えられない。一般的には、実用に耐える架橋ゴムの永久伸びは、10%以内とされる。なお、一定伸長を与えて評価する耐オゾン試験においては、永久伸びが大きすぎる試験片は比較対象としては不適切である。

これらの試験による各物性の測定結果を表1～2に示す。

表 1

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
配合処方 (重量部)								
ゴム成分								
NBR (1)	60	70	60	60	—	—	—	60
NBR (2)	—	—	—	—	60	70	60	—
エピクロルヒドリン系ゴム	40	30	40	40	40	30	40	40
架橋剤								
硫黄	0.5	0.5	0.5	—	0.3	0.3	0.3	0.3
2,4,6-トリメルカプト -s-トリアジン	1	1	—	1	3	3	—	0.6
6-メチルキノキサリン -2,3-ジチオカーバメート	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5	0.9
架橋促進剤								
テトラメチルチウラム ジスルフィド	1	1	1	—	1	1	1	0.6
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアジルスルフェンアミド	1	1	1	—	1	1	1	0.6
DBU塩	—	—	—	—	—	—	1	—
架橋促進助剤								
酸化マグネシウム	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
2-エチルヘキシルフタレート	—	—	—	—	40	40	40	—
炭酸カルシウム	5	5	5	5	5	5	5	5
FEFカーボンブラック	50	50	50	50	80	80	80	40
クレー	—	—	—	—	30	30	30	—
常態物性 TB (MPa)	20.4	23.0	21.7	21.1	13.9	15.5	13.2	21.3
EB (%)	350	370	420	430	280	310	330	320
M <sub>100</sub> (MPa)	5.68	5.39	4.7	3.63	6.47	5.29	4.7	5.83
HS	73	72	70	68	72	70	69	74
永久伸び (%)	2.4	2.9	6.3	6.8	5.8	8.8	10.3	2.2
静的耐オゾン性 24時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
72時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
168時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
動的耐オゾン性 24時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
48時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
72時間	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

表 2

		比較例				
		1	2	3	4	5
配合処方	(重量部)					
ゴム成分						
NBR (1)		60	60	60	—	—
NBR (2)		—	—	—	60	—
エピクロルヒドリン系ゴム		40	40	40	40	—
ポリブレンド		—	—	—	—	100
架橋剤						
硫黄		0.5	—	—	0.3	0.5
2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン		—	1	—	—	—
6-メチルキノキサリン -2, 3-ジチオカーバメート		—	—	1.5	—	—
架橋促進剤						
テトラメチルチウラムジスルフィド		1	—	—	1	1.5
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアジルスルフェンアミド		1	—	—	1	1.5
架橋促進助剤						
酸化マグネシウム		3	3	3	3	—
酸化亜鉛		—	—	—	—	5
ステアリン酸		1	1	1	1	1
2-エチルヘキシルフタレート		—	—	—	40	20
炭酸カルシウム		5	5	5	5	—
FEFカーボンブラック		50	50	50	50	—
SRFカーボンブラック		—	—	—	—	60
クレー		—	—	—	30	—
常態物性	TB (MPa)	19.6	13.8	12.9	14.5	14.5
	EB (%)	480	810	830	410	470
	M <sub>100</sub> (MPa)	2.94	2.45	2.54	5.68	4.7
	HS	66	68	67	71	70
	永久伸び (%)	7.2	25.5	26.3	8.6	8.3
静的耐オゾン性	24時間	C3	測定 不能	測定 不能	B3	NC
	72時間	切断			C3	NC
	168時間	—			切断	NC
動的耐オゾン性	24時間	B3			B4	NC
	48時間	B4			切断	A2
	72時間	切断			—	切断

比較例 1 ～ 4 は、架橋剤を一種類のみ配合して架橋性ゴム組成物を調製し、それを架橋した架橋物について特性を測定した結果である。また、比較例 5 は、従来のポリブレンドを用いた架橋性ゴム組成物を調製し、それを架橋した架橋物について特性を測定した結果である。比較例 1 ～ 4 の架橋物は、従来技術であるポリブレンドを用いた比較例 5 と比べて、永久伸びが大きすぎるか、静的耐オゾン性および動的耐オゾン性に劣っている。

それに対し、実施例 1 ～ 8 の本発明の架橋性ゴム組成物を調製し、それを架橋した架橋物について特性を測定した結果を見ると、従来技術であるポリブレンドを用いた比較例 5 と比べて、永久伸びと静的耐オゾン性は同等であり、動的耐オゾン性は優れていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の架橋物は、従来の NBR と PVC からなるポリブレンドの架橋物と比較すると、静的耐オゾン性と永久伸びは同等で、動的耐オゾン性は該ポリブレンドより著しく優れた架橋物の製造が可能であり、本発明の架橋性ゴム組成物は、ロールやホースの製造材料として好適である。



## 請 求 の 範 囲

1. ゴム成分として、ニトリルゴムとエピハロヒドリン系ゴムを含有し、架橋剤として、硫黄系架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤および2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤より選ばれた二種以上が含有された架橋性ゴム組成物。
2. 硫黄系架橋剤の含有量が硫黄量換算で0. 1～3 p h rであり、メルカプトトリアジン系架橋剤の含有量が0. 1～10 p h rである請求の範囲第1項記載の架橋性ゴム組成物。
3. 含有されるメルカプトトリアジン系架橋剤1重量部に対する硫黄系架橋剤の含有量が0. 1～5重量部である請求の範囲第2項記載の架橋性ゴム組成物。
4. 硫黄系架橋剤の含有量が硫黄量換算で0. 1～3 p h rであり、2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の含有量が0. 1～10 p h rである請求の範囲第1項記載の架橋性ゴム組成物。
5. 含有される2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重量部に対する硫黄系架橋剤の含有量が硫黄量換算で0. 1～5重量部である請求の範囲第4項記載の架橋性ゴム組成物。
6. 2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤の含有量が0. 1～10 p h rであり、メルカプトトリアジン系架橋剤の含有量が0. 1～10 p h rである請求の範囲第1項記載の架橋性ゴム組成物。
7. 含有される2, 3-ジメルカプトキノキサリン系架橋剤1重量部に対するメルカプトトリアジン系架橋剤の含有量が0. 2～5重量部である請求の範囲第6項記載の架橋性ゴム組成物。
8. ゴム成分中のニトリルゴム量が20～80重量%、エピハロヒドリン系ゴム量が80～20重量部である請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。
9. 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物を架橋した橋物。
10. ホースである請求の範囲第9項記載の架橋物。
11. ロールである請求の範囲第9項記載の架橋物。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L71/03, C08K5/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L71/03, C08K5/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
Derwent WPI アブストラクト中の "epihalohydrin", "nitrile", "acrylonitrile", "vulcanise"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-309975, A (日本ゼオン株式会社) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97) 特許請求の範囲、段落0026、段落0031 ファミリーなし	1-11
A	GB, 1400800, A (Polymer Corporation Ltd.) 23. 7月. 1975 (23. 07. 75) 特許請求の範囲、第2頁右欄第24行-第60行 & JP, 49-080164, A、特許請求の範囲、第3頁左上 欄第13行-右上欄第15行	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
18. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
原田 隆興

4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& DE, 2 2 6 1 4 8 5, A 1 & FR, 2 1 6 4 6 9 2, A 1 & CA, 9 5 6 3 9 4, A  JP, 4 9 - 0 1 3 2 5 1, A (昭和電工株式会社) 5. 2月. 1 9 7 4 (0 5. 0 2. 7 4) 特許請求の範囲、第4頁左下欄下から第3行-右下欄第2行、第5 頁左上欄第2行-右上欄第3行 ファミリーなし	1 - 1 1
	JP, 5 0 - 0 0 4 0 3 2, B 1 (日本ゼオン株式会社) 1 3. 2月. 1 9 7 5 (1 3. 0 2. 7 5) 特許請求の範囲、第2頁左欄第29行-右欄下から第5行 ファミリーなし	1 - 1 1